

УДК 535.375.5:
539.196.3

Н. И. Резаев,
М. Б. Табиби

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПОРОГ ГЕНЕРАЦИИ ЛИНИИ ВКР В РАСТВОРАХ

Исследованы пороги генерации линий ВКР основных колебаний пиридина в растворах с активными растворителями, а именно с метиловым, этиловым и *n*-пропиловым спиртами, водой, муравьиной и уксусной кислотами, а также с нейтральным растворителем CCl_4 . Установлено, что образование комплексов за счет водородной связи существенно влияет на порог генерации линий ВКР пиридина в растворах. Концентрационная зависимость порога генерации линий ВКР с частотами $\nu_{1A}=998 \div 1007 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2=1030 \text{ см}^{-1}$, в которые вносит вклад излучение молекул, находящихся в комплексах, имеет характерный минимум.

Как было установлено ранее [1—3], для ряда жидких веществ и растворов порог возбуждения ВКР может быть выражен следующей формулой:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{z_2}{z_1}$$

где π_1 и π_2 — пороги возбуждения для стандартного и исследуемого вещества, z — переменный параметр, в качестве которого можно взять или длину кюветы l , или концентрацию вещества c_i . Эта формула оправдывается, например, для раствора бензол — CS_2 [1, 4], а также для чистого бензола [5, 6], порог которого измерялся в зависимости от длины кюветы. Однако в некоторых растворах [7—9] концентрационное изменение порога ВКР имеет более сложную зависимость с характерным минимумом при некоторой промежуточной концентрации. Образование такого минимума для порога возбуждения бензола [7] и толуола [8] в растворе с нитробензолом объясняется влиянием самофокусировки, а для возбуждения пиридина в воде [9] влиянием межмолекулярного взаимодействия.

В настоящей работе исследуется влияние комплексобразования в растворах за счет образования водородных связей на порог возбуждения линий ВКР-пиридина. В качестве протонодонорных растворителей используются метиловый, этиловый и *n*-пропиловый спирты, вода, муравьиная и уксусная кислоты. Исследуется также контрольный раствор пиридина в нейтральном растворителе CCl_4 . Порог генерации в этих растворах, за исключением раствора пиридин — вода, исследуется впервые.

Возбуждение спектра ВКР производилось с помощью ОКГ на рубине. Длина рубинового стержня 120 мм, диаметр 12 мм. Изучаемые растворы в кювете длиной 30 см помещались вне резонатора ОКГ. Лазерное излучение фокусировалось внутрь кюветы с веществом с помощью линзы с фокусным расстоянием $f=18 \text{ см}$.

Для измерения пороговой мощности, необходимой для возбуждения какой-либо линии ВКР за один импульс ОКГ, лазерное возбуждающее излучение ослаблялось с помощью нейтрального светофильтра, который располагался между ОКГ и фокусирующей линзой. После нейтрального светофильтра часть света с помощью стеклянной пла-

стинки отражалась на термобатарее для измерения энергии возбуждающего излучения. Таким образом, прошедший через фильтр свет одновременно попадал и на исследуемое вещество, и на измерительную термобатарее. Это автоматически исключало ошибочное измерение энергии за счет возможного просветления фильтра при больших энергиях лазерного возбуждающего излучения. По измеренной величине энергии и длительности импульса возбуждающего излучения определялась его мощность.

Выходящее из кюветы излучение ВКР фокусировалось линзой на щель спектрографа. Фотографирование спектра ВКР производилось с помощью спектрографа ИСП-51 с камерой $F=800$ мм на фотопластинки ИНФРА-840. Исследования проводились в стоксовской области спектров ВКР.

Полученные результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные по исследованию порога генерации линий ВКР-пиридина в растворах приведены в виде сплошной линии на рис. 1—4. По оси абсцисс отложены две шкалы концентраций. На одной приведено отношение числа молекул пиридина к числу молекул

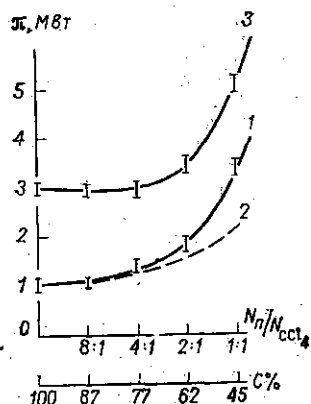


Рис. 1. Концентрационная зависимость порога генерации линий ВКР-пиридина в растворе с четыреххлористым углеродом: 1 — экспериментальные данные, $\nu_1=990$ см⁻¹ и 2 — теоретическая кривая $\nu_1=990$ см⁻¹; 3 — экспериментальные данные $\nu_2=1030$ см⁻¹

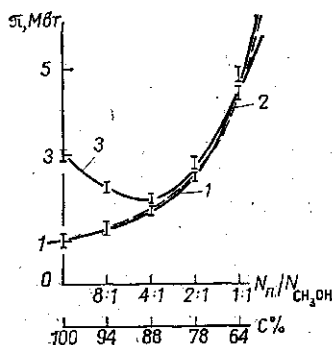


Рис. 2. Концентрационная зависимость порога генерации линий ВКР-пиридина в растворе с метиловым спиртом. Обозначения те же, что на рис. 1

растворителя, а на другой — объемная концентрация пиридина. Порог генерации π выражается в Мвт. Часть результатов помещена в табл. 1—3.

В работе был исследован порог генерации ВКР на основных колебаниях пиридина с частотами $\nu_1=990$ см⁻¹ и $\nu_2=1030$ см⁻¹. В растворе пиридина с водой и карбоновыми кислотами измерен также порог генерации ВКР основного колебания с частотой $\nu_{1A}=998\div 1007$ см⁻¹, которое принадлежит молекулам пиридина, ассоциированным в комплексы с молекулами растворителя за счет водородных связей [10, 11]. Кроме того, для раствора пиридин—муравьиная кислота получен порог генерации линий ВКР с частотой $\nu_{1D}=1020$ см⁻¹, принадлежащей основному колебанию иона $C_5H_5NH^+$. Эти ионы образуются в растворе

за счет диссоциации сольватных комплексов при большом разбавлении раствора муравьиной кислотой [12].

Было установлено, что в чистом пиридине линия с частотой ν_1 имеет порог возбуждения в три раза меньше, чем линия с частотой ν_2 . Во всех

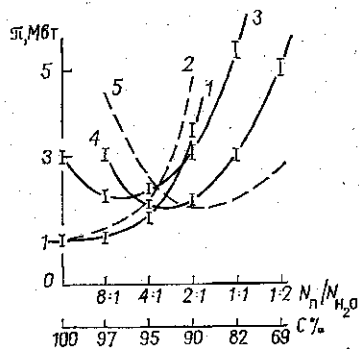


Рис. 3. Концентрационная зависимость порога генерации линий ВКР-пиридина в растворе с водой: 1 — экспериментальные данные и 2 — теоретическая кривая при $\nu_1 = 990 \text{ см}^{-1}$, 3 — экспериментальные данные $\nu_2 = 1030 \text{ см}^{-1}$, 4 — экспериментальные данные $\nu_{1A} = 998 \text{ см}^{-1}$; 5 — теоретическая кривая $\nu_{1A} = 998 \text{ см}^{-1}$

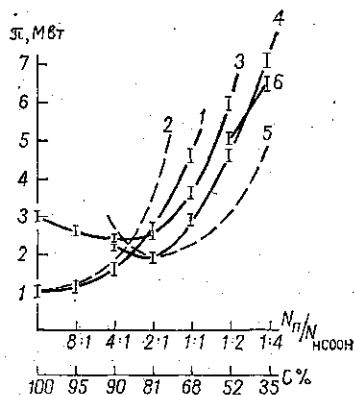


Рис. 4. Концентрационная зависимость порога генерации линий ВКР-пиридина в растворе с муравьиной кислотой. 1, 2 и 3 — обозначения те же, что на рис. 3, для 4 — экспериментальные данные и 5 — теоретическая кривая при $\nu_{1A} = 1007 \text{ см}^{-1}$, 6 — экспериментальные данные $\nu_{1B} = 1020 \text{ см}^{-1}$

исследованных растворах порог возбуждения колебания с частотой ν_1 монотонно возрастает с уменьшением концентрации пиридина.

Концентрационный ход порога генерации линии с частотой ν_2 пиридина в нейтральном растворителе CCl_4 (рис. 1) и в активных растворителях (рис. 2—4, табл. 1—3) существенно различаются. Для раствора пиридин — CCl_4 порог генерации этой линии монотонно возрастает, в то время как для остальных растворов он проходит через минимум, а затем возрастает по мере уменьшения концентрации пиридина. Некоторая тенденция к образованию минимума в области концентрации

Таблица 1

Концентрационная зависимость порога генерации линий ВКР-пиридина в растворе с этиловым спиртом

Концентрация пиридина	$\frac{N_{\text{п}}}{N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}$	100% пиридина	8:1	4:1	2:1	1:1	1:2
	С%	100	92	85	73	58	41
Порог генерации л, Мвт	Линия с частотой $\nu_1 = 990 \text{ см}^{-1}$						
	Эксперимент	1,0	1,3	1,7	2,3	3,4	4,9
	Расчет	1,0	1,3	1,7	2,7	4,4	9,1
	Линия с частотой $\nu_2 = 1030 \text{ см}^{-1}$						
	Эксперимент	3,0	2,5	2,3	3,1	4,5	—

Таблица 2

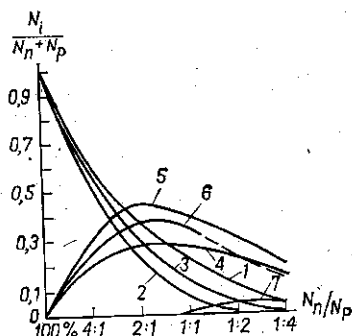
Концентрационная зависимость порога генерации линий ВКР-пиридина в растворе с *n*-пропиловым спиртом

Концентрация пиридина	$\frac{N_p}{N_{C_5H_7OH}}$	100% пиридина	8:1	4:1	2:1	1:1
	С%	100	90	81	68	52
Линия с частотой $\nu_1 = 990 \text{ см}^{-1}$						
Порог генерации μ , Мвт	Эксперимент	1,0	1,1	1,4	2,0	3,0
	Расчет	1,0	1,3	1,7	2,7	4,4
Линия с частотой $\nu_2 = 1030 \text{ см}^{-1}$						
	Эксперимент	3,0	2,5	2,1	2,4	4,4

4:1 для этой линии наблюдается и в растворе пиридин — CCl_4 . Однако понижение порога генерации по сравнению с чистым пиридином в данном случае невелико и находится в пределах точности измерения.

Пороговая мощность возбуждения линии ассоциатов с частотой ν_{1A} в зависимости от концентрации пиридина в растворах с водой (рис. 3) и с карбоновыми кислотами (рис. 4, табл. 3) также проходит через минимум. Наблюдаемые минимумы для порогов возбуждения линий

Рис. 5. Концентрации мономерных молекул пиридина и молекул пиридина в комплексах с молекулами растворителя в различных растворах. N_p — общее число молекул пиридина, N_r — общее число молекул растворителя, N_1 — число молекул пиридина в мономерном состоянии ($i=1,2,3$) или в комплексах с молекулами растворителя ($i=4,5,6$). Кривые 1 и 4 относятся к раствору пиридин-спирт (метилловый, этиловый или *n*-пропиловый), 2 и 5 — к раствору пиридин-вода, 3 и 6 — к раствору пиридин-кислота (муравьиная или уксусная). Кривая 7 определяет концентрацию ионов $C_5H_5NH^+$ в растворе пиридин-муравьиная кислота



с частотами ν_2 и ν_{1A} можно объяснить изменением концентрации ассоциированных молекул пиридина с молекулами активных растворителей.

На рис. 5 представлены концентрации мономерных молекул пиридина, а также молекул пиридина в комплексах с молекулами различных растворителей. Эти концентрации были вычислены на основе данных по интенсивности линий спектров спонтанного комбинационного рассеяния, взятых из работ [10, 11].

Из сопоставления рис. 2—4 (см. табл. 1—3) и 5 видно, что монотонному уменьшению концентрации мономерных молекул пиридина соответствует монотонное возрастание пороговой мощности линии с частотой ν_1 , которая принадлежит молекулам пиридина в мономерном состоянии. При этом экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с теоретической кривой, рассчитанной на основе формулы, приведенной выше. В расчетах принималось $\pi_1 = 1$, $z_1 = 1$.

Следует отметить, что генерация на частоте ν_1 в растворе пиридин — вода обрывается при больших концентрациях пиридина, чем в остальных растворах. Это можно объяснить тем, что в растворе с водой заметное комплексообразование на более ранних стадиях разбав-

Таблица 3

Концентрационная зависимость порога генерации линий ВКР-пиридина в растворе с уксусной кислотой

Концентрация пиридина	$\frac{N_{\text{П}}}{N_{\text{СН}_3\text{СООН}}}$	100% пи- ридина	8:1	4:1	2:1	1:1	1:2
	С%	100	92	85	74	59	42
Порог генерации λ , Мвт	Линия с частотой $\nu_1 = 990 \text{ см}^{-1}$						
	Эксперимент	1,0	1,1	1,9	3,3	5,0	—
	Расчет	1,0	1,3	1,8	3,6	7,1	—
	Линия с частотой $\nu_2 = 1030 \text{ см}^{-1}$						
	Эксперимент	3,0	2,5	2,2	2,4	3,4	5,7
	Линия с частотой $\nu_{1A} = 1005 \text{ см}^{-1}$						
Эксперимент	—	—	2,1	2,0	3,4	6,2	
Расчет	—	—	2,9	2,0	2,3	3,2	

ления раствора приводит к более быстрому истощению мономерных молекул (рис. 5).

Минимум на концентрационной кривой порога генерации для линии с частотой ν_{1A} (рис. 3, 4 и табл. 3) соответствует максимальному содержанию ассоциированных молекул пиридина в растворах (рис. 5). По формуле, приведенной выше, используя концентрацию ассоциированных молекул пиридина, были рассчитаны теоретические кривые порога генерации для растворов пиридина в воде и в карбоновых кислотах. Эти кривые согласуются с экспериментальными данными (рис. 3, 4, табл. 3).

Линия с частотой ν_2 имеет вклад в свою интенсивность как от мономерных молекул пиридина, так и от молекул, находящихся в комплексах с молекулами растворителя. В этом случае для объяснения происхождения минимума порога генерации приходится предположить, что порог генерации на частоте ν_2 у ассоциированных молекул ниже, чем у мономерных. С этим согласуется концентрационное изменение интенсивности этой линии. Минимуму на пороговой кривой соответствует максимум на кривой концентрационного изменения интенсивности.

Как видно из рис. 3, 4 и табл. 3, минимум на кривой концентрационного изменения порога возбуждения линии с частотой ν_2 сдвинут относительно минимума для линии с частотой ν_{1A} в область концентраций, где наряду с комплексами имеется значительная доля мономерных молекул пиридина. Вероятно, в этой области происходит значительная конкуренция ассоциированных молекул пиридина за обладание энергией возбуждающего света. При этом мономерные молекулы пиридина играют роль усиливающей среды.

Итак, результаты показывают, что комплексообразование оказывает заметное влияние на порог генерации линий ВКР. Можно предположить, что уменьшение порога генерации в растворах связано с увеличением поляризуемости ассоциированных молекул. Кроме того, на концентрационное изменение порога генерации может влиять конкуренция молекул за обладание энергией возбуждающего света.

В заключение выражаем благодарность проф. Ф. А. Королеву за постоянное внимание к настоящей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубов В. А., Сущинский М. М., Шувалов И. К. «Журнал прикл. спектроскопии», 1965, 3, 336.
2. Зубов В. А., Сущинский М. М., Шувалов И. К. «Успехи физических наук», 1966, 89, 49.
3. Сущинский М. М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М., 1969, с. 500.
4. Зубов В. А., Сущинский М. М., Шувалов И. К. ЖЭТФ, 1964, 47, 784; 1965, 48, 378.
5. Wang C. C. «J. Appl. Phys.», 1966, 37, 1943.
6. Зубова Н. В., Зубов В. А. «Оптика и спектроскопия», 1967, 22, 838.
7. Maier M., «Phys. Lett.», 1966, 20, 388.
8. Maier M., Kaiser W. «Phys. Lett.», 1966, 21, 529.
9. Кондиленко И. И., Коротков П. А., Малый В. П. «Оптика и спектроскопия», 1971, 31, 909.
10. Резаев Н. И., Васильев А. Н. «Вестн. Моск. ун-та. Физ., астроном.», 1966, № 1, 15.
11. Сингурел Л., Бажулин П. А. «Вестн. Моск. ун-та. Физ., астроном.», 1967, № 1, 11.
12. Брандмюллер И., Мозер Г. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. М., 1964, с. 447.

Поступила в редакцию
17.6.1975 г.
Кафедра
оптики